

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

ΘΕΜΑ Α

A1. → γ

A2. → β

A3. → δ

A4. → β

A5. α) Θεώρημα Arrhenius:

- 1) Βάσεις είναι οι ενώσεις που όταν διαλυθούν στο νερό δίνουν OH^-
- 2) Οι βάσεις είναι ουδέτερα μόρια.
- 3) Η συμπεριφορά μιας βάσης εκδηλώνεται μόνο σε υδατίνα διαλύματα.
ή
- 4) Ο βασικός χαρακτήρας εκδηλώνεται ανεξάρτητα της παρουσίας ενός οξέος.

Θεώρημα B - L:

- 1) Βάση είναι η ουσία που μπορεί να δεχτεί ένα ή περισσότερα πρωτόνια.
- 2) Οι βάσεις μπορεί να είναι ουδέτερα μόρια ή ιόντα.
- 3) Η συμπεριφορά μιας βάσης εκδηλώνεται σε οποιοδήποτε περιβάλλον.
ή

Ο βασικός χαρακτήρας εκδηλώνεται μόνο με την παρουσία ενός οξέος.

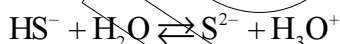
β) Ηλεκτρολυτική Διάσταση

- 1) Η ηλεκτρολυτική διάσταση είναι η απομάκρυνση των ιόντων που υπάρχουν στα κρυσταλλικά πλέγματα των ιοντικών ενώσεων, με τη βοήθεια των διπόλων του νερού με «φυσικό μηχανισμό».
- 2) Οι ιοντικές ενώσεις διίστανται πλήρως.

Ιοντισμός των ηλεκτρολυτών

- 1) Ιοντισμός μιας ομοιοπολικής ένωσης είναι η αντίδραση των μορίων της με τα μόρια του διαλύτη (νερού) για το σχηματισμό ιόντων.
- 2) Στις ομοιοπολικές ενώσεις έχουμε πλήρη ή μερικό ιοντισμό.

B1. α. Λάθος

$$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$$
β. Σωστό
$$\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{OH}^-$$


γ. Λάθος

~~$$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$$~~

Η σταθερά K_a του NH_4^+ είναι

$$K_a \cdot K_b = K_w \Rightarrow K_a = 10^{-9}$$

δ. Σωστό

p_x p_y p_z

~~Arp $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$~~

Ηλεκτρόνια εξωτερικής στιβάδας $4s^2 4p^3$

Επομένως ανήκει στην 15^η ομάδα του Π.Π.

~~ε. Λάθος~~

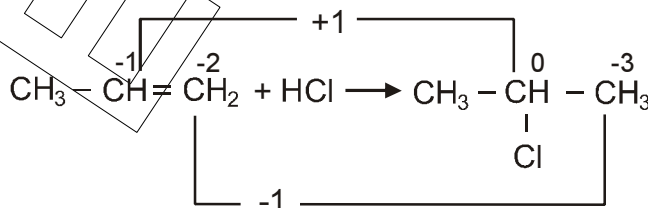
Στο αλκένιο:

$$\text{A} \cdot \text{O} \cdot \quad \text{C} \cdot \quad -2$$

Στο αλκυλαλογονίδιο:

$$\text{A:O} \quad \overset{1}{\text{C:}} \quad -3$$

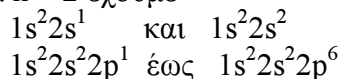
Ο Α.Ο. του C: μειώνεται άρα ανάγεται.



B2. α. Στην 2η περίοδο συμπληρώνονται κατά σειρά η 2s και η 2p υποστιβάδες

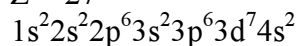
Η 2η περίοδος έχει κύριο κβαντικό αριθμό $n = 2$

Για $n = 2$ έχουμε



Με βάση τη σειρά κατάληψης των υποστιβάδων στη 2η περίοδο έχουμε 8 στοιχεία 2 στον s τομέα και 6 στον p τομέα.

β. $Z = 27$



Στον τομέα d εξωτερική στιβάδα είναι $(n-1)d^x 4s^2$

Επομένως το στοιχείο ανήκει στην 9η ομάδα στην 4η περίοδο και στον d τομέα του Π.Π.

ΘΕΜΑ Γ

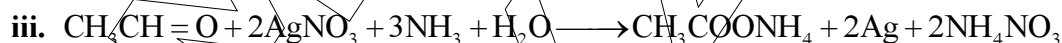
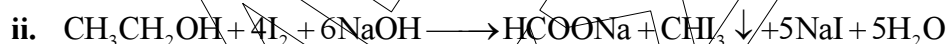
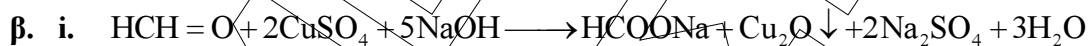
Γ1. α. A: HCOOH

B: HCH=O

Γ: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

Δ: CH_3COOH

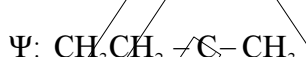
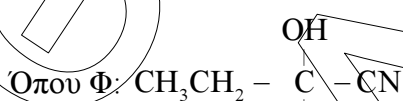
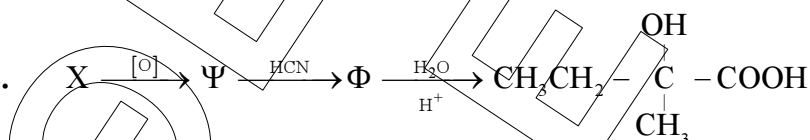
E: $\text{CH}_3\text{CH=O}$

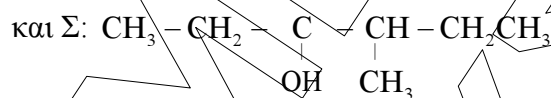
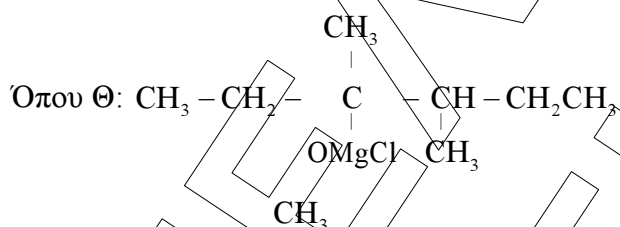
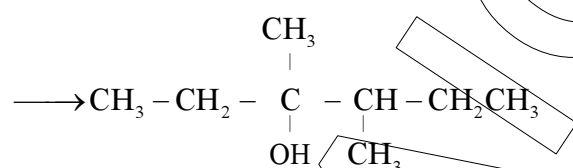
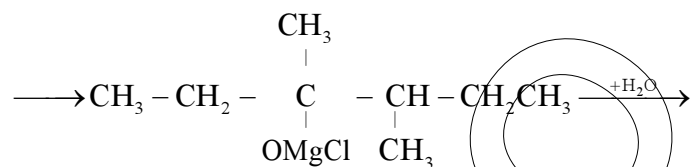
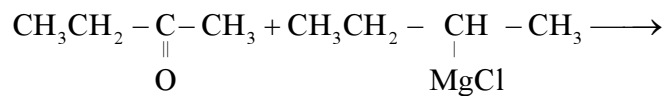
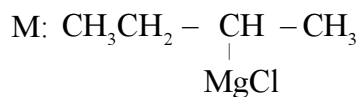


iv.

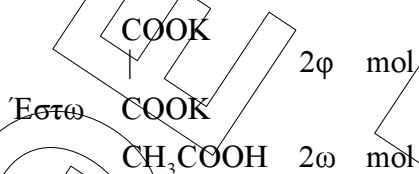


Γ2.





Γ3. Διάλυμα



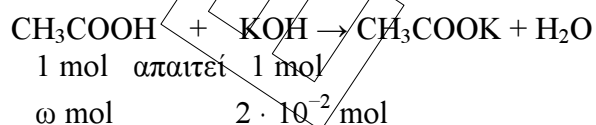
Έστω

1ο μέρος

$\varphi \text{ mol } (\text{COOK})_2$ και $\omega \text{ mol } \text{CH}_3\text{COOH}$

Μόνο το CH_3COOH αντιδρά με KOH :

$$n_{\text{KOH}} = C_{\text{KOH}} V_{\text{KOH}} = 0,2 \cdot 0,1 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$



Επομένως

$$\omega = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

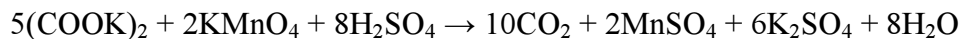
$2\omega = 0,04 \text{ mol } \text{CH}_3\text{COOH}$ στο αρχικό δ/μα

2ο μέρος

φ mol $(\text{COOK})_2$ και ω mol CH_3COOH

Μόνο το $(\text{COOK})_2$ οξειδώνεται

$$n_{\text{KMnO}_4} = C \cdot V = 0,2 \cdot 0,2 = 0,04 \text{ mol}$$



$$5 \text{ mol} \quad 2 \text{ mol}$$

$$\varphi \text{ mol} \quad 0,04 \text{ mol}$$

$$\varphi = 0,1 \text{ mol}$$

Επομένως $2\varphi = 0,2 \text{ mol } (\text{COOK})_2$

Στο αρχικό δ/μα περιέχονται $0,2 \text{ mol } (\text{COOK})_2$ και $0,04 \text{ mol } \text{CH}_3\text{COOH}$

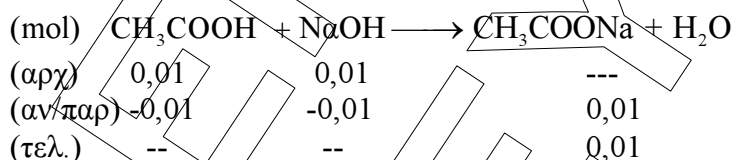
ΘΕΜΑ Δ

Δ1.

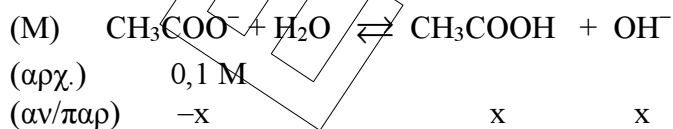
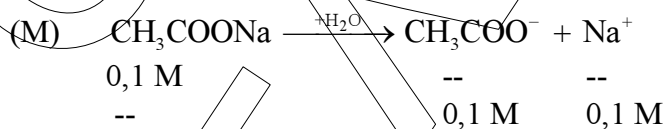
CH_3COOH		NaOH	
0,2 M	+	0,2 M	→
0,05 L		0,05 L	0,1 L
(A)		(B)	pH=; (Τελικό)

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,05 \cdot 0,2 = 0,01 \text{ mol}$$

$$n_{\text{NaOH}} = 0,05 \cdot 0,2 = 0,01 \text{ mol}$$



$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = \frac{n}{V} = \frac{0,01}{0,1} = 0,1 \text{ M}$$



$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \Rightarrow \frac{K_w}{K_a} = \frac{x \cdot x}{0,1 - x} \text{ όμως } 0,1 - x \approx 0,1 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = \frac{x^2}{0,1} \Rightarrow x^2 = 10^{-10} \Rightarrow x = 10^{-5} \text{ οπότε } [\text{OH}^-] = 10^{-5}.$$

$$\text{Επομένως } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9}, \text{ άρα } \text{pH} = 9.$$

Δ2.

CH_3COOH		NaOH			
0,2 M	+	0,2 M		νερό	$V_{\Delta} = 1\text{L}$
0,05 L		0,1 L			pH=;
(A)		(B)			(Δ)

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,2 \cdot 0,05 = 0,01 \text{ mol}$$

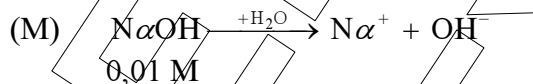
$$n_{\text{NaOH}} = 0,2 \cdot 0,1 = 0,02 \text{ mol}$$



(αρχ)	0,01	0,02	---	---
(αν/παρ)	-0,01	-0,01	0,01	
(τελ.)	--	0,01	0,01	

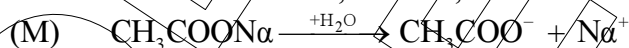
$$[\text{NaOH}] = \frac{0,01}{1} = 0,01 \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = \frac{0,01}{1} = 0,01 \text{ M}$$



0,01 M

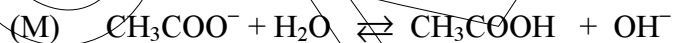
0,01 M 0,01 M



0,01 M

0,01 M

0,01 M



(αρχ.) 0,01

0,01

(αν/παρ) -y

y

y

II 0,1 - y

y

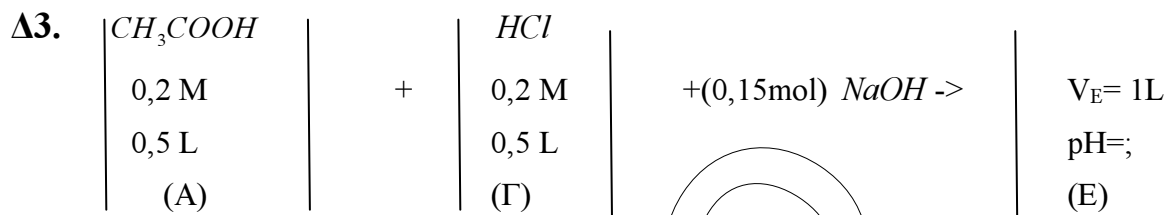
0,01 + y

Ισχύουν οι προσεγγίσεις:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{K_b}{C} < 10^{-2} \\ \frac{10^{-5}}{10^{-2}} < 10^{-2} \end{array} \right\} \text{ άρα}$$

$$[\text{OH}^-] = 0,01 + y \approx 0,01 = 10^{-2} \text{ επομένως } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-2} \text{ και άρα pH} =$$

12.



$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,5 \cdot 0,2 = 0,1 \text{ mol}$$

$$n_{\text{HCl}} = 0,5 \cdot 0,2 = 0,1 \text{ mol}$$

$$n_{\text{NaOH}} = 0,15 \text{ mol}$$

Το NaOH θα αντιδράσει με τα δύο οξέα.

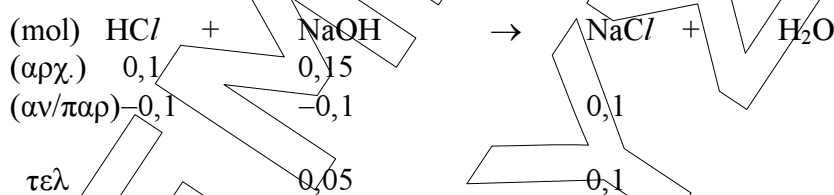
Τα συνολικά mol οξέων: $n_{\text{οξ}} = 0,1 + 0,1 = 0,2 \text{ mol}$

Τα συνολικά mol NaOH: $n_{\text{βασ.}} = 0,15 \text{ mol}$

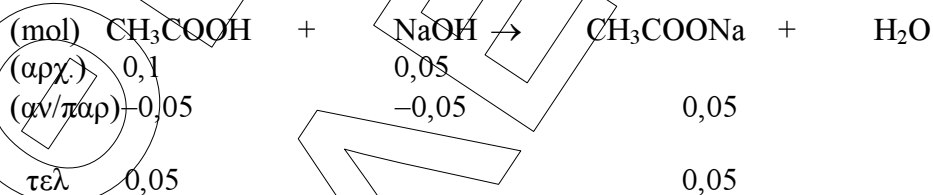
Άρα όλα τα mol NaOH θα αντιδράσουν όλα και θα περισσέψουν mol οξέων.

Το τελικό διάλυμα θα έχει pH όξινο.

Από τα δύο οξέα το HCl είναι ισχυρό γι' αυτό θα αντιδράσει πλήρως και θα περισσέψουν mol CH_3COOH .



και



$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{0,05}{1} = 0,05\text{M} = C_{\text{ολ.}}$$

$$C_{\text{CH}_3\text{COONa}} = \frac{0,05}{1} = 0,05\text{M} = C_{\text{βασ.}}$$

$$\text{άρα pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_{\text{βασ.}}}{C_{\text{ολ.}}} = 5 + \log \frac{0,05}{0,05} = 5.$$

- Δ4. Στο ισοδύναμο σημείο της κάθε ογκομέτρησης έχει χρησιμοποιηθεί ο ίδιος όγκος ($20 \cdot 10^{-3}$ L) προτύπου δ/τος NaOH

Επομένως:

Στο ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης του CH_3COOH ισχύει:

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = n_{\text{NaOH}}$$

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot V = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}$$

$$0,2 \cdot V = 0,2 \cdot 20 \cdot 10^{-3}$$

$$V = 2 \cdot 10^{-2} \text{ L} \quad \text{ή } 20 \text{ mL}$$

Στο ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης του HB ισχύει:

$$n_{\text{HB}} = n_{\text{NaOH}}$$

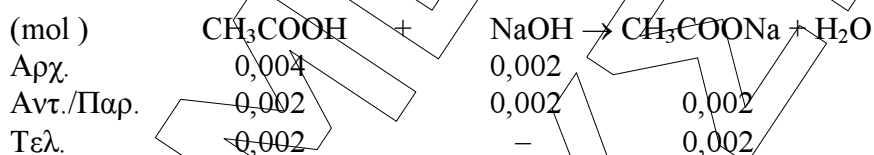
$$C_{\text{HB}} \cdot V = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}$$

$$C_{\text{HB}} \cdot 2 \cdot 10^{-2} = 0,2 \cdot 2 \cdot 10^{-2}$$

$$C_{\text{HB}} = 0,2 \text{ M}$$

Για την ογκομέτρηση του CH_3COOH όταν έχουμε προσθέσει 10 mL πρότυπου δ/τος NaOH

$$n_{\text{NaOH}} = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = 0,2 \cdot 0,01 = 0,002 \text{ mol}$$

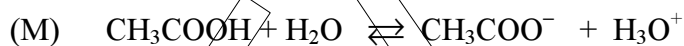
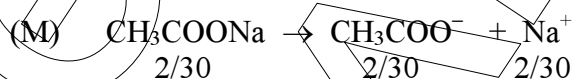


Ο όγκος του ογκομετρούμενου δ/τος θα είναι $V = 10 + 20 = 30 \text{ mL}$.

Επομένως:

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{n}{V} = \frac{0,002}{0,03} = \frac{2}{30} \text{ M} = C_{\text{CH}_3\text{COONa}}$$

έχουμε Ε.Κ.Ι.



Από τη σταθερά ιοντισμού του CH_3COOH έχουμε:

$$K_{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow 10^{-5} = \frac{\left(\frac{2}{30} + x_1\right)x_1}{\frac{2}{30} - x_1} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 10^{-5} = \frac{\frac{2}{30} x_1}{\frac{2}{30}} \Rightarrow x_1 = 10^{-5} \text{ M}, \text{ pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-5} = 5.$$

α) Επομένως η καμπύλη που αντιστοιχεί στο CH_3COOH είναι η καμπύλη 2 και η καμπύλη 1 στο HB.

β) Για την ογκομέτρηση του HB όταν έχουμε προσθέσει 10 ml πρότυπου διαλύματος NaOH

$$n_{\text{NaOH}} = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = 0,2 \cdot 0,01 = 0,002 \text{ mol.}$$

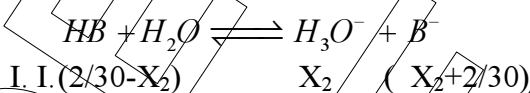
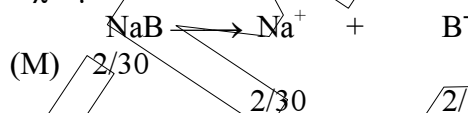
$$n_{\text{HB}} = C_{\text{HB}} \cdot V = 0,2 \cdot 0,02 = 0,004 \text{ mol.}$$

(mol)	HB	+	NaOH	→	NaB	+	H ₂ O
(αρχ.)	0,004		0,002				
(αν/παρ)	0,002		0,002		0,002		
τελ	0,002				0,002		

Ο όγκος του ογκομετρούμενου διαλύματος θα είναι: $V' = 10 + 20 = 30 \text{ mL}$.

$$\text{Επομένως } C_{\text{HB}} = \frac{n}{V'} = \frac{0,002}{0,03} = \frac{2}{30} \text{ M} = C_{\text{NaB}}$$

Έχουμε Ε.Κ.Ι



Από την καμπύλη 1 προκύπτει ότι pH = 4 οπότε

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4} \text{ όταν } V_{\text{NaOH}} = 10 \text{ mL.}$$

Αρα από την σταθερά ιοντισμού K_a του HA προκύπτει:

$$K_{a_{\text{HB}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}]} = \frac{\left(\frac{2}{30} + x_2\right) \cdot x_2}{\frac{2}{30} - x_2} \approx \frac{\frac{2}{30} \cdot x_2}{\frac{2}{30}} \Rightarrow K_{a_{\text{HB}}} = 10^{-4}.$$

- Εκτός της αναλυτικής λύσης που αναφέρουμε παραπάνω θα μπορούσε να απαντήσει κάποιος στα ερωτήματα α, β και με πιο θεωρητικό τρόπο

Από τη καμπύλη 1 βλέπουμε ότι το ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης, είναι στα 20ml διαλύματος NaOH. Αυτό σημαίνει ότι τα 20 ml διαλύματος περιέχουν τόσα mol NaOH, όσα απαιτούνται για πλήρη εξουδετέρωση.

Αν όμως προσθέσουμε 10ml διαλύματος, σημαίνει ότι προσθέτουμε τα μισά mol από αυτά που απαιτούνται για πλήρη εξουδετέρωση, επομένως εξουδετερώνονται τα μισά mol του οξέος και από την εξουδετέρωση παράγονται άλλα τόσα mol άλατος.

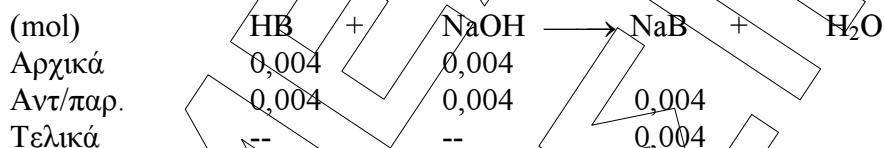
Δηλαδή προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα με ίσες συγκεντρώσεις.

Από την εξίσωση Henderson – Hasselbalch προκύπτει $pH = pK_a = 4$ άρα $K_a = 10^{-4}$

Επειδή το CH_3COOH έχει $K_a = 10^{-5}$ συμπεραίνουμε ότι η καμπύλη 1 παριστάνει το οξύ HB, με $K_a = 10^{-4}$ και η καμπύλη 2 παριστάνει το CH_3COOH

γ) Στο ισοδύναμο σημείο κατά την ογκομέτρηση του HB είναι:

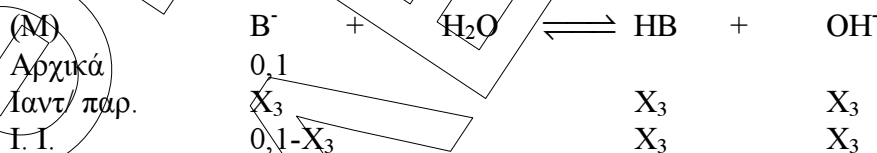
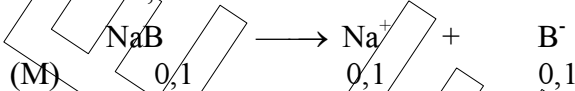
$$n_{HB} = C_{HB} \cdot V = 0,2 \cdot 0,02 = 0,004 \text{ mol}$$



Στο ισοδύναμο σημείο υπάρχει μόνο το άλας NaB.

Ο όγκος του διαλύματος θα είναι: 20 + 20 = 40 mL ή 0,04 L.

$$C_{NaB} = \frac{0,004 \text{ mol}}{0,04 \text{ L}} = 0,1 \text{ M}$$



Η σταθερά ιοντισμού του B⁻ είναι: $K_{bB^-} \cdot K_{aHB} = K_w \Rightarrow K_{bB^-} = 10^{-10}$.

$$K_{bB^-} = \frac{[HB][OH^-]}{[B^-]} \Rightarrow 10^{-10} = \frac{x_3^2}{0,1 - x_3} \approx \frac{x_3^2}{0,1}$$

$$x_3^2 = 10^{-1} \Rightarrow x_3 = 10^{-5,5} \text{ M}$$

Επομένως

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log 10^{-5,5} = 5,5$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 5,5 = 8,5$$